UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Akhir
Sidang Akademik 2007/2008

April 2008

JIK 317 – KIMIA KUANTUM DAN TEORI KUMPULAN

Masa : 3 jam

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi SEBELAS muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

Jawab **LIMA** soalan.

Setiap jawapan mesti dijawab di dalam buku jawapan yang disediakan.

Setiap soalan bernilai 20 markah dan markah subsoalan diperlihatkan di penghujung subsoalan itu.

1. Pertimbangkan tiga konformasi bagi ferosena iaitu gerhana (eclipsed), hoyong (staggered) dan gauche. Bagi setiap konformasi ;

   (a) Lakarkan rajah-rajah untuk menunjukkan unsur-unsur simetri paksi putaran (C_n) dan satah simetri (σ) yang mungkin.

   (b) Terbitkan kumpulan titik (anda mesti menunjukkan langkah-langkah yang diambil).

   (20 markah)

2. (a) Nyatakan masalah-masalah yang dihadapi apabila mekanik klasik digunakan untuk menerangkan keputusan-keputusan kesan fotoelektrik. Bagaimanakah konsep kuantum dapat menyelesaikan masalah yang dihadapi?

   (8 markah)

   (b) Jelaskan maksud sebutan-sebutan berikut secara ringkas :

   (i) operator Hermitian

   (2 markah)

   (ii) nilai eigen

   (2 markah)

   (iii) nilai jangkaan

   (2 markah)

   (iv) keadaan degenerat

   (2 markah)

   (c) Sebutan mekanik klasik untuk komponen x momentum sudut untuk sesuatu zarah, L_x, diberi sebagai $L_x = yP_z - zP_y$. Tuliskan operator mekanik kuantum yang sepadan.

   (4 markah)

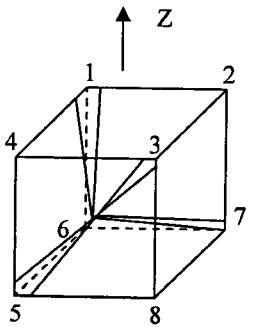
3. (a) Gunakan Jadual Karakter untuk menunjukkan bagaimana anda dapat menentukan bilangan set orbital d yang terdapat bagi simetri D_{3h}.

(8 markah)

(b) Dapatkan bilangan dan spesies simetri bagi getaran yang aktif dalam spektrum Raman dan inframerah bagi boron triklorida.

(12 markah)

4. (a) Pertimbangkan geometri tetrahedral seperti yang ditunjukkan.



Apakah kesan pada atom yang berlabel 1 apabila operasi yang berikut mengikut putaran jam sekeliling paksi z, dijalankan :

(i) S_4 (iii) S_4^3

(ii) S_4^2 (iv) S_4^4

Apakah operasi simetri yang saksama dengan operasi simetri yang diwakili operasi S_4^2?

(8 markah)

(b) Kenalkan semua operasi simetri bagi molekul yang berikut dan seterusnya, terbitkan kumpulan titik bagi molekul tersebut (anda mesti menunjukkan langkah-langkah yang diambil).

(i) *cis*-$[PtBr_2Cl_2]$

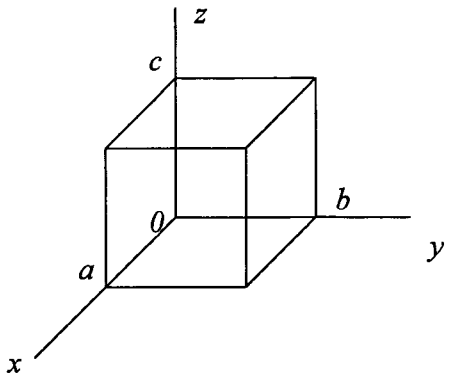
(ii) *trans*-$[PtBr_2Cl_2]$

(12 markah)

5. Diberi bahawa persamaan Schroedinger untuk suatu zarah dalam kotak tiga dimensi dalam keadaan yang ditunjukkan dalam Rajah 1 adalah berbentuk

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi = E\psi$$

yang mana keupayaan V, mempunyai nilai 0 di dalam kotak dan nilai ∞ di dinding dan di luar kotak.



Rajah 1

Simbol-simbol yang digunakan mempunyai maksud yang biasa.

(a) Tunjukkan bahawa tenaga zarah tersebut boleh dituliskan sebagai

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

jika $a = b = c = L$.

(12 markah)

(b) Sahkan bahawa $E = \frac{14h^2}{8mL^2}$ mempunyai kedegeneratan 6.

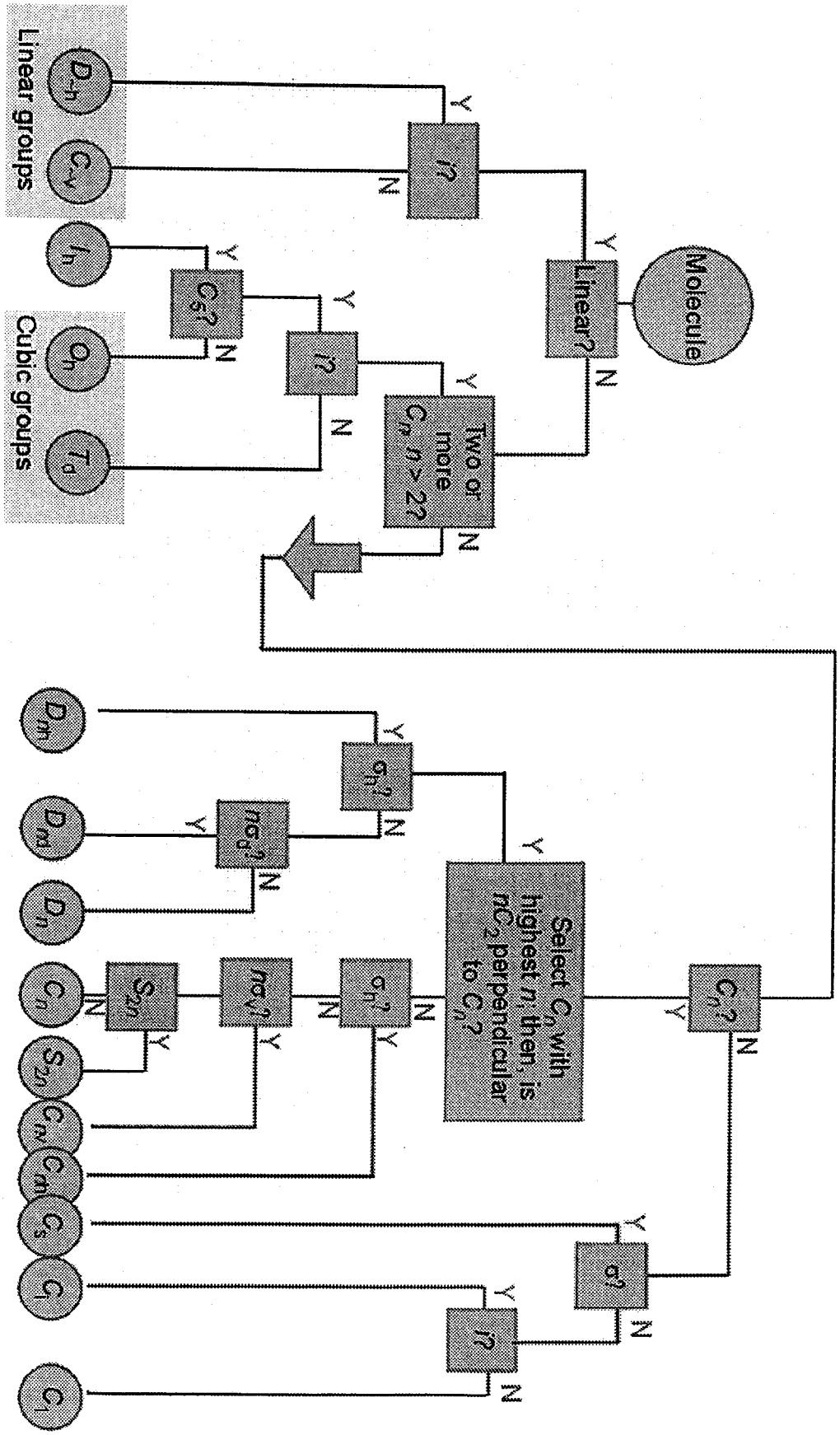
(8 markah)

6. (a) Dengan menggunakan ikatan σ bagi $[MnCl_4]^{2-}$ sebagai set asas, tentukan karakter perwakilan terturunkan yang terlibat.

(10 markah)

(b) Lakarkan rajah-rajah yang jelas untuk menunjukkan kesemua paksi putaran dan satah simetri bagi spesies $[PtCl_4]^{2-}$.

(10 markah)


Linear groups
Cubic groups
Molecule
Linear?
Two or more C_n, $n > 2$?
Select C_n with highest n; then, is nC_2 perpendicular to C_n?
C_n?
σ_h?
i?
C_2?
S_{2n}
$n\sigma_d$?
σ_v?
C_5
C_1

The groups C_1, C_s, C_i

C_1 (1)	E	$h=1$
A	1	

$C_s = C_h$ (m)	E	σ_h	$h=2$	
A′	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A″	1	−1	z, R_x, R_y	yz, zx

$C_i = S_2$ (1)	E	i	$h=2$	
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, zx, yz$
A_u	1	−1	x, y, z	

The groups C_n

C_2 (2)	E	C_2	$h=2$	
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, zx

C_3 (3)	E	C_3	C_3^2	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	$h=3$
A	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E	$\begin{Bmatrix} 1 & \varepsilon & \varepsilon^* \\ 1 & \varepsilon^* & \varepsilon \end{Bmatrix}$			$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)\ (yz, zx)$

C_4 (4)	E	C_4	C_2	C_4^3	$h=4$	
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1		x^2-y^2, xy
E	$\begin{Bmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{Bmatrix}$		$\begin{matrix} -1 \\ 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -i \\ i \end{matrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, zx)

The groups C_{nv}

C_{2v} ($2mm$)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v} ($3m$)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$	
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (zx, yz)

C_{4v} ($4mm$)	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=8$	
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	$h=10$, $\alpha=72°$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(zx, yz)
E_2	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0		(x^2-y^2, xy)

C_{6v} ($6mm$)	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	$h=12$	
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

$C_{\infty v}$	E	C_2	$2C_\phi$	$\infty\sigma_v$	$h=\infty$	
A_1 (Σ^+)	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2 (Σ^-)	1	1	1	−1	R_z	
E_1 (Π)	2	−2	$2\cos\phi$	0	(x, y) (R_x, R_y)	(zx, yz)
E_2 (Δ)	2	2	$2\cos 2\phi$	0		(xy, x^2-y^2)
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		

The groups D_n

D_2 (222)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$h=4$	
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	zx
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3 (32)	E	$2C_3$	$3C_2$	$h=6$	
A_1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (zx, yz)

The groups D_{nh}

D_{2h} (mmm)	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	$h=8$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	zx
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h} ($6m2$)	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	$h=12$	
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)

D_{4h} ($4/mmm$)	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=16$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^2$	$5\sigma_v$	$h=20,\ \alpha=72°$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	(x, y)	
E_2'	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	$2\cos\alpha$	$2\cos 2\alpha$	0	−2	$-2\cos\alpha$	$-2\cos 2\alpha$	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
E_2''	2	$2\cos 2\alpha$	$2\cos\alpha$	0	−2	$-2\cos 2\alpha$	$-2\cos\alpha$	0		

...10/-

The groups D_{nh} (continued)

D_{6h} $(6/mmm)$	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	$h=24$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

$D_{\infty h}$	E	$\infty C_2'$	$2C_\phi$	i	$\infty\sigma_v$	$2S_\phi$	$h=\infty$	
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1		z^2, x^2+y^2
$A_{1u}(\Sigma_u^+)$	1	−1	1	−1	1	−1	z	
$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	−1	1	1	−1	1	R_z	
$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	1	1	1	−1	−1	−1		
$E_{1g}(\Pi_g)$	2	0	$2\cos\phi$	2	0	$-2\cos\phi$	(R_x, R_y)	(zx, yz)
$E_{1u}(\Pi_u)$	2	0	$2\cos\phi$	−2	0	$2\cos\phi$	(x, y)	
$E_{2g}(\Delta_g)$	2	0	$2\cos 2\phi$	2	0	$2\cos 2\phi$		(xy, x^2-y^2)
$E_{2u}(\Delta_u)$	2	0	$2\cos 2\phi$	−2	0	$-2\cos 2\phi$		
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		

The groups D_{nd}

$D_{2d}=V_d$ $(42m)$	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$	$h=8$	
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y)	(zx, yz)
						(R_x, R_y)	

D_{3d} $(3m)$	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	$h=12$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy)
								(zx, yz)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

The groups D_{nd} (continued)

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$	$h=16$	
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(zx, yz)

The cubic groups

T_d $(43m)$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h=24$	
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, yz, zx)

O_h $(m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h=48$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

The Icosahedral group

I	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$h=60$	
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	(x, y, z)	
						(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1		
G	4	−1	−1	1	0		
H	5	0	0	−1	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2, xy, yz, zx)$